

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 27 29 244 C 2

⑤ Int. Cl. 5:
C 09 C 1/28
C 01 B 33/18

⑳ Aktenzeichen: P 27 29 244.0-41
㉑ Anmeldetag: 29. 6. 77
㉒ Offenlegungstag: 4. 1. 79
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 13. 6. 90

DE 27 29 244 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
Degussa AG, 6000 Frankfurt, DE

D 47

D 16

⑦② Erfinder:

Nauroth, Peter; Esch, Heinz, 5047 Wesseling, DE;
Kuhlmann, Robert, 5042 Erftstadt, DE; Bode, Rudolf,
Dipl.-Phys., 6482 Bad Orb, DE; Reiser, Arthur, 8756
Kahl, DE; Bühler, Harald; Türk, Günther, Dipl.-Chem.
Dr., 6450 Hanau, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 26 28 975
DE-OS 24 35 860
DE-OS 20 20 887
FR 13 79 435
US 36 77 784
US 34 45 189

Journal of the American Chemical Society, Vol. 60,
1938, S. 309-319;
DIN 66131;
American Standards Methods D 570-63;

⑤④ Fällungskieselsäure

DE 27 29 244 C 2

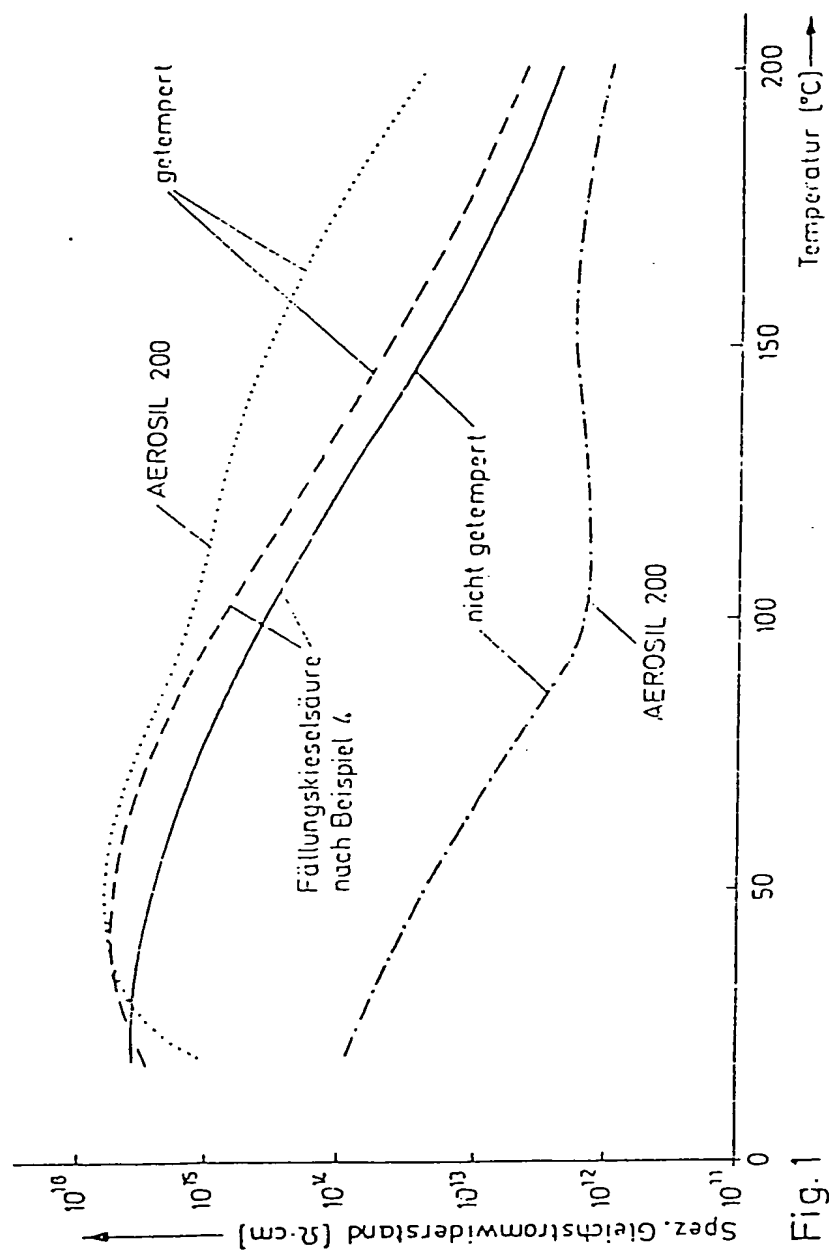


Fig. 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine hydrophobierte Fällungskieselsäure sowie deren Verwendung als verstärkender Füllstoff in zu Elastomeren härtbaren Massen.

Füllstoffe sind feste Substanzen meist anorganischer Herkunft und verschiedener Zusammensetzung, deren Teilchen fein- bis grobkörnig und von verschiedener Form sein können und die einem chemisch-technischen Produkt zugesetzt werden, um bestimmte Eigenschaften zu verbessern.

Es ist bekannt, eine Fällungskieselsäure in wäßriger Suspension mittels Dimethyldichlorsilan zu hydrophobieren.

Dabei wird das Dimethyldichlorsilan zu der sauer eingestellten Fällungskieselsäuresuspension bei einer Temperatur 50 bis 90°C langsam zugetropft (FR-A 13 79 435).

Gegenstand der Erfindung ist eine mit Dimethyldichlorsilan hydrophobierte Fällungskieselsäure, welche gekennzeichnet ist durch

15	BET-Oberfläche, m ² /g	110 ± 40
	Mittlere Größe der Primärteilchen aus EM-Aufnahmen, nm	15 — 22
	Trocknungsverlust nach DIN 55 921 nach 2 Std. bei 105°C, %	< 2,5
	Glühverlust (bezogen auf 2 Std. bei 105°C getrocknete Substanz) nach DIN 55 921, %	5,5 ± 1,5
20	pH-Wert (in 5%iger wäßrig-methanolischer Aufschlammung) nach DIN 53 200	7,5 ± 1,0
	Leitfähigkeit (in 4%iger wäßrig-methanolischer Aufschlammung), µS	< 600
	Stampfdichte des unentlüfteten Stoffes nach DIN 53 194, g/l	130 ± 40
	Wasserbenetzbarkeit, %	< 0,1
	Kohlenstoffgehalt, %	2,5 ± 0,6
25	Wasseraufnahme bei 30°C und 30% RF, %	1,2 ± 0,4
	Wasseraufnahme bei 30°C und 70% RF, %	1,5 ± 0,5

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen hydrophobierten Fällungskieselsäure kann der Trocknungsverlust von 2,5 bis 0,0% betragen. Die Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen hydrophobierten Fällungskieselsäure kann von 50 bis 300 µS betragen. Die Wasserbenetzbarkeit kann von 0 bis 0,05 betragen.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen hydrophobierten Fällungskieselsäure, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man in eine Originalfällungssuspension einer Fällungskieselsäure mit den folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten (Kenndaten erhalten nach Abtrennung von der Fällungssuspension, intensiven Waschvorgang mit Wasser und Langzeit Trocknung der hydrophilen Fällungskieselsäure):

	BET-Oberfläche nach DIN 66 131, m ² /g	160 ± 40
	Mittlere Größe der Primärteilchen aus EM-Aufnahmen, nm	14 — 22
40	Trocknungsverlust nach DIN 55 921 nach 2 Std. bei 105°C, %	2,5 — 4,0
	Glühverlust (bezogen auf 2 Std. bei 105°C getrocknete Substanz) nach DIN 55 921, %	3,5 ± 1,0
	pH-Wert (in 5%iger wäßriger Aufschlammung) nach DIN 53 200	7,0 — 8,5
	Leitfähigkeit (in 4%iger wäßriger Aufschlammung), µS	< 600
45	Stampfdichte des unentlüfteten Stoffes nach DIN 53 194, g/l	140 ± 40
	SO ₂ -Gehalt (bezogen auf die 2 Std. bei 105°C getrocknete Substanz), %	0,3
	Na ₂ O-Gehalt (bezogen auf die 2 Std. bei 105°C getrocknete Substanz), %	0,3

Dimethyldichlorsilan unter Aufrechterhaltung eines alkalischen pH-Wertes eingibt, die so erhaltene Mischung nachrührt, abtrennt, langzeit trocknet, das erhaltene Produkt 60 bis 180 Minuten, vorzugsweise 70 bis 130 Minuten bei einer Temperatur von 200 bis 400°C temperiert und vermahlt.

Die Originalfällungssuspension der hydrophilen Fällungskieselsäure kann wie folgt erhalten werden:

In einem Reaktionsbehälter wird 1 Volumen-Teil Wasser vorgelegt. Langsam werden 0,15 bis 0,25 Volumen-Teile Wasserglaslösung (Modul SiO₂ : Na₂O = 3,5 und 26% SiO₂) und 0,015 bis 0,025 Volumen-Teile H₂SO₄ (96%ig) unter Rühren zu der Vorlage gegeben, wobei in der Mischung während der Zugabe ein alkalischer pH-Wert eingehalten wird. Nach Abschluß der Zugabe von Wasserglas und H₂SO₄ liegt der pH-Wert der erhaltenen Suspension im schwach alkalischen Bereich.

Das Dimethyldichlorsilan, das mit der in wäßriger, alkalischer Originalsuspension vorliegenden hydrophilen Fällungskieselsäure umgesetzt wird, wird vorzugsweise in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der damit umzusetzenden Fällungskieselsäure eingesetzt.

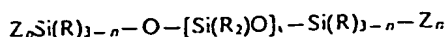
Weiterhin ist der Gegenstand der Erfindung der Verwendung der erfindungsgemäßen hydrophobierten Fällungskieselsäure als verstärkender Füllstoff in zu Elastomeren härtbaren Massen auf der Basis von Diorganopolysiloxanen. So kann in einer bevorzugten Ausführungsform die erfindungsgemäße hydrophobierte Fällungskieselsäure in 1-Komponenten-Silikonkautschuk-Fugendichtmassen eingesetzt werden.

Des weiteren kann sie in bei Raumtemperatur härtbaren Organopolysiloxanelastomeren wie vorzugsweise z. B. in einer Zweikomponenten-Siliconabdruckmasse eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß kann die hydrophobierte Fällungskieselsäure in heißvulkanisierenden Diorganopolysilo-

xan-Elastomeren eingesetzt werden. Diese können beispielsweise als Kabelisolationsmasse eingesetzt werden.

Als Diorganopolysiloxane können alle Diorganopolysiloxane verwendet werden, die bisher als Grundlage für zu Organopolysiloxanelastomere bei Raumtemperatur (RTV) nur wenig erhöhter Temperatur (LTV) oder hoher Temperatur (HTV) härtbare bzw. härtende Massen verwendet wurden bzw. verwendet werden konnten. Sie können z. B. durch die allgemeine Formel



wiedergegeben werden, worin R gleiche oder verschiedene, einwertige, gegebenenfalls substituierte und/oder polymere Kohlenwasserstoffreste, Z eine Hydroxylgruppe, hydrolysierbare Gruppe und/oder hydrolysierbares Atom oder im Falle des Vorliegens von bei nur wenig erhöhter Temperatur härtbaren Massen Alkenylgruppen bedeuten, n 1, 2 oder 3 und x eine ganze Zahl im Wert von mindestens 1 ist.

Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R sind Alkylreste, wie Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl- und Octylreste; Alkenylreste, wie der Vinyl-, Allyl-, Äthylallyl- und Butadienrest; und Arylreste, wie der Phenyl- und Tolyrest.

Beispiele für substituierte Kohlenwasserstoffreste R sind insbesondere halogenierte Kohlenwasserstoffreste, wie der 3,3,3-Trifluorpropylrest, Chlorphenyl- und Bromtolylrest; und Cyanalkylrest, wie der bern.-Cyanäthylrest.

Beispiele für polymere (auch als "modifizierende" bezeichnbare) substituierte und unsubstituierte Kohlenwasserstoffreste R sind über Kohlenstoff an Silicium gebundene Polystyryl-, Polyvinylacetat-, Polyacrylat-, Polymethacrylat- und Polyacrylnitrilreste.

Mindestens der überwiegende Teil der Reste R besteht vor allem wegen der leichteren Zugänglichkeit vorzugsweise aus Methylgruppen. Die gegebenenfalls vorhandenen übrigen Reste R sind insbesondere Vinyl- und/oder Phenylgruppen.

Insbesondere im Falle des Vorliegens von unter Ausschluß von Wasser lagerfähigen, bei Zutritt von Wasser bei Raumtemperatur zu Elastomeren härtenden Massen handelt es sich bei Z meist um hydrolysierbare Gruppen. Beispiele für solche Gruppen sind Amino-, Amido-, Aminoxy-, Oxim-, Alkoxy-, Alkoxyalkoxy- (z. B. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), Alkenyloxy- (z. B. $\text{H}_2\text{C}=(\text{CH}_3)\text{CO}-$), Acyloxy- und Phosphatgruppen. Vor allem wegen der leichteren Zugänglichkeit sind als Z Acyloxygruppen, insbesondere Acetoxygruppen, bevorzugt. Es werden jedoch auch z. B. mit Oximgruppen, wie solchen der Formel $-\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$, als Z ausgezeichnete Ergebnisse erzielt.

Beispiele für hydrolysierbare Atome Z sind Halogen- und Wasserstoffatome.

Beispiele für Alkenylgruppen Z sind insbesondere Vinylgruppen.

Es können gleiche oder verschiedene Z an ein Si-Atom gebunden sein.

Es können Gemische aus verschiedenen Diorganopolysiloxanen verwendet werden.

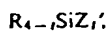
Aus der erfindungsgemäßen hydrophobierten Fällungskieselsäure werden durch Vermischen mit Diorganopolysiloxanen und gegebenenfalls weiteren Stoffen bei Raumtemperatur oder nur wenig erhöhter Temperatur, gegebenenfalls nach Zusatz von Vernetzungsmitteln, zu Elastomeren härtbare Massen, insbesondere unter Ausschluß von Wasser lagerfähige, bei Zutritt von Wasser bei Raumtemperatur zu Elastomeren härtende Massen hergestellt. Dieses Vermischen kann in beliebiger bekannter Weise z. B. in mechanischen Mischgeräten erfolgen.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäß verwendeten Füllstoffe in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zu Elastomeren härtbaren Massen, eingesetzt. Bei HTV-Organopolysiloxanelastomeren können von 5 bis 50 Gew.-% eingesetzt werden. Bei RTV-Organopolysiloxanelastomeren können von 5 bis 35, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% eingesetzt werden.

Liegen in den reaktionsfähigen endständige Einheiten enthaltenden Diorganopolysiloxanen als einzige reaktionsfähige endständige Einheiten solche mit Si-gebundenen Hydroxylgruppen vor, so müssen diese Diorganopolysiloxane, um sie in an sich bekannter Weise zu härten bzw. um sie in durch das in der Luft enthaltende Wasser, gegebenenfalls unter Zugabe von weiterem Wasser, zu Elastomeren härtende Verbindungen zu überführen, mit Vernetzungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationskatalysators in bekannter Weise umgesetzt werden. Bei HTV-Diorganopolysiloxanelastomeren können bei entsprechend hohen Temperaturen organische Peroxide, wie z. B. Bis-2,4-dichlorbenzoylperoxid, Benzoylperoxid, Di-cumylperoxid tert. Butylperbenzoat oder tert. Butylperacetat als Vernetzer eingesetzt werden.

Als heißvulkanisierende Organosiloxane können solche verwendet werden, deren organische Substituenten aus Methyl-, Äthyl-, Phenyl-, Trifluormethylphenyl [$\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4-$] oder Trimethylsilylmethylenresten [$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2-$] bestehen, z. B. Dimethyl-, Diäthyl-, Phenylmethyl-, Phenyläthyl-, Äthylmethyl-, Trimethylsilylmethylenmethyl-, Trimethylsilylmethylenäthyl-, Trifluormethylphenylmethyl- oder Trifluormethylphenyläthylsiloxane bzw. Mischpolymerisate solcher Verbindungen. Außerdem können die Polymerisate begrenzte Mengen von Diphenylsiloxan-, Bis-trimethylsilylmethylensiloxan-, Bis-trifluormethylphenylsiloxaneinheiten sowie auch Siloxane mit Einheiten der Formel $\text{RSiO}_{1,5}$ und $\text{R}_3\text{SiO}_{0,5}$ enthalten, wobei R einen der obigen Reste darstellt.

Beispiele für Vernetzungsmittel sind insbesondere Silane der allgemeinen Formel



worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, Z eine hydrolysierbare Gruppe und/oder ein hydrolysierbares Atom und 1 3 oder 4 ist. Die oben angeführten Beispiele für Hydrolysierbare Gruppen Z und hydrolysierbare Atome Z gelten im vollem Umfang auch für die hydrolysierbaren Gruppen Z' und die hydrolysierbaren Atome Z'.

Beispiele für Silane der oben angegebenen Formel sind Methyltriacetoxysilane, Isopropyltriacetoxysilan,

Isopropoxytriacetoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Methyltrisdiäthylaminooxysilan, Methyltris-(cyclohexylamino)-silan, Methyltris-(diäthylphosphato)-silan und Methyltris-(methäthylketoximo)-silan.

Anstelle von oder im Gemisch mit Silanen der oben angegebenen Formel können ferner z. B. auch Polysiloxane verwendet werden, die je Molekül mindestens 3 Z'-Gruppen bzw. -Atome enthalten, wobei die nicht durch Z'-Gruppen bzw. -Atome abgesättigten Siliciumvalenzen durch Siloxansauerstoffatome und gegebenenfalls R-Gruppen abgesättigt sind. Die bekanntesten Beispiele für Vernetzer der letzteren Art sind das Polyäthylsilikat mit einem SiO_2 -Gehalt von etwa 40 Gew.-%, Hexaäthoxydisiloxan und Methylwasserstoffpolysiloxane.

Die bekanntesten Beispiele für Kondensationskatalysatoren sind Zinnsalze von Fettsäuren, wie Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetat und Zinn-(II)-octoat.

Liegen in den reaktionsfähigen endständigen Einheiten enthaltenden Diorganopolysiloxane als einzige reaktionsfähige, endständige Einheiten solche mit Alkenylgruppen vor, so kann die Härtung zu Elastomeren in bekannter Weise mit Organopolysiloxanen, die durchschnittlich mindestens 3 Si-gebundene Wasserstoffatome je Molekül enthalten, wie Methylwasserstoffpolysiloxan, in Gegenwart von die Anlagerung von Alkenylgruppen an Si-gebundenen Wasserstoff fördernden Katalysatoren, wie Platin-(IV)-chlorsäure, erfolgen. Es liegen dann bei Raumtemperatur oder nur wenig erhöhter Temperatur (meist 50 bis 80° C) härtbare (LTV) Massen vor.

Schließlich sei als weiteres Beispiel für die Härtung zu Elastomeren diejenige mittels polycyclischer Organopolysiloxane in Gegenwart von Äquilibrierungskatalysatoren, wie Phosphornitrilchloriden, genannt.

Selbstverständlich können die zu Elastomeren härtbaren Massen außer Diorganopolysiloxanen, erfindungsgemäß Fällungskieselsäure Vernetzungsmitteln und Vernetzungskatalysatoren, gegebenenfalls herkömmlicher Weise meist oder häufig in zu Elastomeren härtbaren Massen verwendete Füllstoffe enthalten. Beispiele für solche Stoffe sind Füllstoffe mit einer Oberfläche unterhalb 50 m²/g, wie Quarzmehl, Diatomeenerde, ferner Zirkoniumsilikat und Calciumcarbonat, ferner unbehandeltes, pyrogen erzeugtes Siliciumdioxid, organische Harze, wie Polyvinylchloridpulver, Organopolysiloxanharze, faserige Füllstoffe, wie Asbest, Glasfasern und organische Fasern, Pigmente, lösliche Farbstoffe, Duftstoffe, Korrosionsinhibitoren, die Massen gegen den Einfluß von Wasser stabilisierende Mittel, wie Essigsäureanhydrid, die Härtung verzögernde Mittel, wie Benzotriazol und Weichmacher, wie durch Trimethylsiloxygruppen endblockierte Dimethylpolysiloxane.

Die angeführte Kombination physikalisch-chemischer Stoffdaten der erfindungsgemäßen hydrophobierten Fällungskieselsäure führt aufgrund ihrer ausgezeichneten Dispergierbarkeit zu einem hochwirksamen Verstärkerfüllstoff. Der gegenüber den bekannten Fällungskieselsäuren deutlich herabgesetzte Gleichgewichts-Feuchtigkeitsgehalt bringt Vorteile bei der Verarbeitung z. B. bei der drucklosen Vulkanisation, bei welcher im Vergleich zum Einsatz der bekannten, hydratisierten Fällungskieselsäure blasenärmere Vulkanisate anfallen. Der niedrige Elektrolytgehalt in Kombination mit dem niedrigen Feuchtegehalt führt schließlich zu guten elektrischen Eigenschaften der Vulkanisate. In kälthärtenden Silikonkautschuk-Dichtungsmassen zeigt die erfindungsgemäße hydrophobierte Fällungskieselsäure aufgrund ihres geringen Wassergehaltes Vorteile für die Lagerfähigkeit der nicht ausgehärteten Massen.

Die Herstellung, physikalisch-chemischen Daten und die Anwendung der erfindungsgemäßen hydrophobierten Fällungskieselsäure werden anhand der folgenden Beispiele näher erläutert und beschrieben:

Beispiel 1

Herstellung der Originalfällungssuspension einer hydrophilen Fällungskieselsäure für die anschließende Nachhydrophobierung

In einem Reaktionsbehälter werden 50,0 m³ Wasser vorgelegt. Langsam werden 9,2 m³ Wasserglaslösung und 0,9 m³ H₂SO₄ unter Rühren zu der Vorlage gegeben, wobei in der Mischung während der Zugabe ein alkalischer pH-Wert eingehalten wird. Nach Abschluß der Zugabe von Wasserglas und H₂SO₄ liegt der pH-Wert der erhaltenen Suspension im alkalischen Bereich.

Zur Charakterisierung der hydrophilen Fällungskieselsäure wird ein Teil der Suspension abfiltriert, elektrolytarm gewaschen, anschließend im Trockenschrank bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und mit Hilfe einer Stiftmühle vermahlen.

Die erhaltene hydrophile Fällungskieselsäure weist die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten auf:

BET-Oberfläche nach DIN 66 131, m ² /g	155
Mittlere Größe der Primärteilchen aus EM-Aufnahmen, nm	18–20
Trocknungsverlust nach DIN 55 921 nach 2 Std. bei 105° C, %	3,0
Glühverlust (bezogen auf die 2 Std. bei 105° C getrocknete Substanz) nach DIN 55 921, %	3,3
pH-Wert (in 5%iger wäßriger Aufschlämmung nach DIN 53 200	7,7
Leitfähigkeit (in 4%iger wäßriger Aufschlämmung, µS	240
Stamfdichte des ungelüfteten Stoffes nach DIN 53 194 g/l	140
SO ₂ -Gehalt (bezogen auf die 2 Std. bei 105° C getrocknete Substanz), %	0,22
Na ₂ O-Gehalt (bezogen auf die 2 Std. bei 105° C getrocknete Substanz), %	0,18

Durchführung der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit

Ein Probe von 4,0 g Kieselsäure wird mit 50 ml vollentsalztem Wasser in einem 150-ml-Becherglas erhitzt und eine Minute unter Rühren gekocht. Anschließend wird die Suspension in einen 100-ml-Meßkolben überführt, abgekühlt und mit vollentsalztem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach Umschütteln wird die Meßzelle des

Leitfähigkeitsmeßgerätes zunächst mit der zu messenden Suspension vorgespült und dann gefüllt bzw. die Meßzelle in die Suspension eingetaucht. Die elektrische Leitfähigkeit wird am Meßgerät abgelesen und die Temperatur der Suspension bei der Messung bestimmt.

Berechnung:

Die elektrische Leitfähigkeit wird in μS bezogen auf 20°C angegeben.

Beispiel 2

Herstellung einer durch Naßhydrophobierung erhaltenen erfindungsgemäßen hydrophobierten Fällungskieselsäure

Zu 10 l einer wäßrigen Originalfällungssuspension der Fällungskieselsäure gemäß Beispiel 1 mit einer Feststoffkonzentration von 57,9 g/l werden unter Einhaltung eines pH-Wertes der Suspension von 8,5 193 g Dimethyldichlorsilan während einer Zeit von 30 Minuten unter intensivem Rühren eingegeben. Nach einer anschließenden Mischzeit von 60 Minuten wird die zu 25% mit Dimethyldichlorsilan belegte Fällungskieselsäure abgetrennt, bei 105°C getrocknet, bei 350°C 2,0 Stunden lang getempert und anschließend vermahlen.

Die erhaltene hydrophobierte Fällungskieselsäure weist die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten auf:

Glühverlust bei 1000°C nach DIN 55 921, %	5,5
davon Feuchte bei 105°C nach DIN 55 921, %	0,4
pH-Wert nach DIN 53 200	8,0
BET-Oberfläche nach DIN 66 131, m^2/g	89
Wasserbenetzbarkeit, %	0,05
Leitfähigkeit, μS	160
C-Gehalt, %	2,2
Wasseraufnahme bei 30°C und 30% RF, %	1,2
Wasseraufnahme bei 30°C und 70% RF, %	2,0
Stampfdichte des unentlüfteten Stoffes nach DIN 53 194, g/l	130

Bestimmung der Wasserbenetzbarkeit hydrophober Kieselsäuren

In der folgenden Analyse-methode wird die Bestimmung der wasserbenetzbaren Anteile hydrophobierter Kieselsäure beschrieben.

Durchführung der Bestimmung

0,2 g hydrophobierter Kieselsäure werden mit 50 ml destilliertem Wasser in einem 250-ml-Schütteltrichter gegeben und 1 Minute mit Hilfe eines Turbula-Mischers mit höchster Drehzahl geschüttelt.

Nach kurzem Absetzenlassen der besetzten Anteile werden 45 ml der Suspension nach schonendem Umschwenken in eine Abdampfschale abgelassen, auf einem Wasserbad eingedampft und dann bei 105°C getrocknet.

Berechnung: $\frac{\text{Trockenrückstand} \cdot 100}{\text{Einwaage}} = \% \text{ wasserbenetzbare Anteile}$

Bestimmung der Feuchtigkeitsaufnahme

Bei der Bestimmung der Feuchtigkeitsaufnahme wird die maximale oder zeitabhängige Feuchtigkeitsaufnahme von Kieselsäuren in Abhängigkeit von der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit bestimmt.

Durchführung der Bestimmung

Eine Kieselsäureprobe von ca. 2,5 g wird auf 0,1 mg genau in ein trockenes austariertes Wägeglaß eingewogen und 2 Stunden bei 105°C getrocknet. Nach dem Erkalten wird das Gewicht auf einer Analysenwaage bestimmt. Anschließend wird das offene Wägeglaß mit der Probe in einem Klimaschrank bei vorgegebener Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit aufbewahrt. Es kann dann entweder ein Feuchtigkeitsaufnahmezeitdiagramm oder die maximale Feuchtigkeitsaufnahme ermittelt werden.

Üblicherweise erfolgt die Bestimmung bei

30°C und 30% relativer Luftfeuchtigkeit
 30°C und 70% relativer Luftfeuchtigkeit

Berechnung: $\frac{g \text{ Auswaage} - g \text{ Einwaage}^*) \cdot 100}{g \text{ Einwaage}} = \% \text{ Feuchtigkeitsaufnahme}$

5 *) getrocknete Probe

beispiel 3

Anwendung einer erfindungsgemäßen hydrophobierten Fällungskieselsäure in kalthärtenden
1-Komponenten-Silikonkautschukmassen

In diesem Beispiel wird die hydrophobierte erfindungsgemäße Fällungskieselsäure nach Beispiel 2 als Verstärkerfüllstoff und Thixotropierungsmittel in einer 1-Komponenten-Silikonkautschuk-Fugendichtungsmasse (kaltvulkanisierend) geprüft.

15 Bei den Versuchen werden die Kieselsäure Aerosil 150[®] der Firma Degussa sowie das Handelsprodukt HDK H2000 der Firma Wacker zum Vergleich in der gleichen Silikonkautschukmasse geprüft.

HDK H2000[®] ist eine hochdisperse Kieselsäure, welche durch Flammenhydrolyse und flüchtigen Siliciumverbindungen hergestellt und anschließend durch Umsetzung mit Organosilanen hydrophobiert wird. Sie ist daher an der Oberfläche dicht mit Trimethylsilylgruppen belegt und weist die folgenden physikalisch-chemischen
20 Kenndaten auf:

	Oberfläche nach BET, m ² /g	170 ± 36
	SiO ₂ -Gehalt, Gew.-%	> 97
	Schüttgewicht ungepreßt, g/l	ca. 90
	Feuchtigkeit nach DIN 53 198 Verf. A 2 Std. bei 105°C, Gew.-%	< 0,6
25	Glühverlust nach DIN 52 911 2 Std. bei 1000°C, Gew.-%	< 2,5
	pH-Wert nach DIN 53 200 in 4%iger Dispersion in Wasser-Methanol = 1 : 1	6,7 — 7,7
	Grit nach Mocker (DIN 53 580), Gew.-%	< 0,05
	anhaftendes HCl, Gew.-%	< 0,020
30	Al ₂ O ₃ , Gew.-%	< 0,05
	Fe ₂ O ₃ , Gew.-%	< 0,005
	TiO ₂ , Gew.-%	< 0,003
	C, Gew.-%	< 3

35 Aerosil 150[®] ist eine pyrogen hergestellte Kieselsäure mit den folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

	Oberfläche nach BET, m ² /g	150 ± 50
	Mittlere Größe der Primärteilchen, nm	14
40	Trocknungsverlust (DIN 53 198/A) (2 Std. bei 105°C)	0,5
	Glühverlust (DIN 52 911) (2 Std. bei 1000°C)	1
	pH-Wert (DIN 53 200) (in 4%iger wäßriger Dispersion)	3,6 — 4,5
	SiO ₂ *, %	99,8
	Al ₂ O ₃ , %	0,05
45	Fe ₂ O ₃ , %	0,003
	TiO ₂ , %	0,03
	HCl, %	0,025
	Grit nach Mocker (DIN 53 580), %	0,05
	Benetzungsverhalten	hydrophil

50 *) bezogen auf die 2 Stunden bei 1000°C gegläute Substanz.

Dabei wird folgende Rezeptur mit Acetat-Härter zugrunde gelegt:

55 68,4 Gew.-Teile Dimethylpolydioxan mit Hydroxylendgruppen Viskosität 50.000 cSt,
27,1 Gew.-Teile Dimethylpolysiloxan mit Trimethylsiloxyendgruppen Viskosität 1000 cSt,
4,5 Gew.-Teile Methyltriacetoxysilan (Vernetzer,
0,005 Gew.-Teile Dibutylzinndiacetat
plus zu prüfende Kieselsäure

60 Die Einarbeitung der Kieselsäure erfolgt nach Zugabe des Vernetzers in einem evakuierbaren Planetenmischer.

Die noch pastöse Fugendichtungsmasse bzw. deren 7 Tage an der Luft geärrtetes Vulkanisat wurde danach folgendem Test unterzogen:

- 65 a) Extrudierbarkeit nach ASTM 2452—69
b) Standvermögen nach der Hütchenmethode
c) Modul bei 100% Dehnung nach DIN 53 504

- d) Zugfestigkeit nach DIN 53 504
 e) Bruchdehnung nach DIN 53 504
 f) Weiterreißfestigkeit nach DIN 53 515
 g) Shore-A-Härte nach DIN 53 505

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der nachfolgenden Tabelle I zusammengefaßt. Dabei läßt sich gegenüber den bekannten pyrogenen hydrophilen Kieselsäuren Aerosil 150 sowie der hydrophobierten Kieselsäure HDK H2000 folgender technischer Fortschritt feststellen:

- Aerosil 150 läßt sich nur bis zu 8% in die 1-Komponenten-Dichtungsmasse einarbeiten. Ein höherer Füllungsgrad führt zu einer schwer verarbeitbaren Masse. Das einem Füllungsgrad von 8% erzielbare Niveau der mechanischen Daten entspricht dem bisher üblichen Stand der Technik.
- Hingegen wird mit der erfindungsgemäßen Kieselsäure gemäß Beispiel 2 bei einem Füllungsgrad von 20% ein wesentlich höheres Niveau der mechanischen Daten erreicht, die den gestellten Anforderungen an high-strength Dichtungsmassen genügen. Die Extrudierbarkeit der Masse ist bei diesem Füllungsgrad voll befriedigt. Auch die Lagerstabilität ist gut.
- Hingegen ist bei einem Füllungsgrad von 20% das Wertniveau der mechanischen Daten des Handelsproduktes HDK H2000, das den neuesten Stand der Technik präsentiert, nicht dem der mit der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure gefüllten Vulkanisate vergleichbar. Dies gilt besonders für die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung, die beide 45% unter den entsprechenden Werten der erfindungsgemäßen Kieselsäure liegen. Erst bei Erhöhung des Füllungsgrades auf 25% läßt sich das Datenbild für HDK H2000 voll angleichen.

Überraschenderweise wurde somit festgestellt, daß sich unter Verwendung von nur 20% der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure ein zum Teil deutlich besseres Eigenschaftsbild (als 25% HDK H2000) erreichen läßt. Bei den spürbar niedrigen Herstellkosten im Vergleich zu pygener hydrophobierter Kieselsäure eröffnen sich dadurch zusätzliche Anwendungsmöglichkeiten.

Tabelle I

Prüfung einer erfindungsgemäßen hydrophobierten Fällungskieselsäure gemäß Beispiel 2 in einer 1-Komponenten-Silicon-Dichtungsmasse gegen pyrogene Kieselsäure des Standes der Technik

Kieselsäuretyp Type	(%)*	Lagerstabilität	Standvermögen (Hütchenmethode)	Extrudierbarkeit (g/min)
Kieselsäure gem. Beisp. 2	20	gut	gut	8,2 nach 0 Tagen 8,0 nach 28 Tagen
Aerosil 150	8	gut	gut	8 nach 0 Tagen 8 nach 28 Tagen
HDK H2000	20	gut	gu.	19 nach 0 Tagen 22 nach 28 Tagen
	25	gut	gut	11 nach 0 Tagen 9 nach 28 Tagen

*) Gew.-%, bezogen auf Gesamt-mischung

Tabelle I (Fortsetzung)

Kieselsäuretyp Type	(%)*	Modul 100 (N/mm ²)	Zugfestig- keit (N/mm)	Bruch- dehnung (%)	Weiterreiß- festigkeit (N/mm)	Shore-A- Härte
Kieselsäure gem. Beisp. 2	20	4,6	45	280	16	18
Aerosil 150	8	3,0	10	400	2,5	20
HDK H2000	20	5,0	25	430	15	24
	25	6,0	45	490	18	32

*) Gew.-%, bezogen auf Gesamt-mischung

Beispiel 4

Herstellung einer durch Naßhydrophobierung erhaltenen, erfindungsgemäß hydrophoben Fällungskieselsäure

Zu 12) einer Originalfällungssuspension der Fällungskieselsäure gemäß Beispiel 1 mit einer Feststoffkonzentration von 57,9 g/l werden unter Aufrechterhaltung eines pH-Wertes der Suspension von 8,5 175,6 g Dimethyldichlorsilan während einer Zeit von 30 Minuten unter intensivem Rühren eingegeben. Nach einer anschließenden Mischzeit von 60 Minuten wird die zu 20% mit Dimethyldichlorsilan belegte Fällungskieselsäure bei 105°C getrocknet, bei 350°C 1,5 Std. getempert und anschließend vermahlen. Die erhaltene Fällungskieselsäure weist die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten auf:

	Glühverlust bei 1000°C nach DIN 55 921, %	5,5
	davon Feuchte bei 105°C nach DIN 55 921, %	0,4
10	pH-Wert nach DIN 53 200	7,5
	BET-Oberfläche nach DIN 66 131, m ² /g	94
	Wasserbenetzbarkeit, %	0,06
	Leitfähigkeit, µS	92
	C-Gehalt, %	2,1
15	Wasseraufnahme bei 30°C und 30% RF, %	1,3
	Wasseraufnahme bei 30°C und 70% RF, %	2,0
	Stampldichte des unentlüfteten Stoffes nach DIN 53 194, g/l	137

Beispiel 5

20 Anwendung einer erfindungsgemäßen hydrophobierten Fällungskieselsäure in Kabelmassen auf der Basis von Organopolysiloxanen

In diesem Beispiel wird die erfindungsgemäße hydrophobierte Fällungskieselsäure nach Beispiel 4 als Verstärkerfüllstoff in heißvulkanisierenden Siliconkautschuk eingearbeitet und auf den elektrischen Durchgangswiderstand der damit hergestellten Vulkanisate geprüft.

Dank seiner ausgezeichneten dielektrischen Eigenschaften findet heißvulkanisierender Siliconkautschuk auch Anwendung als hochwertiges Kabelisolationsmaterial. Als Verstärkerfüllstoff wird hierbei üblicherweise hochaktive pyrogene Kieselsäure wegen ihrer Einheit und günstigen dielektrischen Eigenschaften eingesetzt. Es ist bekannt, daß die Isolationseigenschaften weiter verbessert werden, wenn die ausvulkanisierten Massen noch einem längeren Temperungsprozeß (mindestens 6 Stunden) bei höheren Temperaturen (um 200°C) unterworfen werden.

Bei den Prüfungen zu diesem Beispiel wurde nach folgender Rezeptur gearbeitet.

35 100 Gew.-Teile Dimethylpolysiloxan mit Trimethylsiloxy-Endgruppen sowie einem Gehalt an Vinylgruppen.
40 Gew.-Teile Kieselsäure.
1,4 Gew.-Teile Bis-2,4dichlorbenzoylperoxid (50%ig als Paste in Siliconöl).

Vulkanisation: 7 min 130°C.

40 Temperung: 0 oder 6 h bei 200°C.
Konditionierung: 24 Std. bei 22°C und 80% rel. Luftfeuchtigkeit.

*) Aerosil 200[®] ist ein durch Flammenhydrolyse von flüchtigen Siliciumverbindungen hergestelltes hochdisperse Kieselsäure, welche die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten aufweisen:

	Oberfläche nach BET, m ² /g	200 ± 25
	Mittlere Größe der Primärteilchen, nm	12
	Stan.pfvolumen (DIN 53 194), ml/100 g	1700
50	verdichtete Ware, ml/100 g	1000
	Trocknungsverlust (DIN 53 198 Verf. A) 2 Std. bei 105°C, Gew.-%	< 1,5
	Glühverlust (DIN 52 911) 2 Std. bei 1000°C, Gew.-%	< 1,5
	pH-Wert (DIN 53 200) in 4%iger wäßriger Dispersion	3,6 – 4,3
	SiO ₂ , Gew.-%	> 99,8
55	Al ₂ O ₃ , Gew.-%	< 0,05
	Fe ₂ O ₃ , Gew.-%	< 0,003
	TiO ₂ , Gew.-%	< 0,03
	HCl, Gew.-%	< 0,025
60	Grit nach Mocker (DIN 53 580), Gew.-%	0,05

Die Ergebnisse der Prüfung im Vergleich zu Aerosil 200[®] *), einer pyrogenen Kieselsäure der Firma Degussa, sind in Fig. 1 dargestellt. Wie aus den Kurven hervorgeht, lassen sich mit der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure überraschenderweise ähnlich gute Widerstandswerte erzielen wie mit der pyrogenen Kieselsäure. Weiterhin wurde überraschenderweise gefunden, daß sich mit der erfindungsgemäßen Kieselsäure die guten elektrischen Eigenschaften auch ohne den o. g. aufwendigen Temperungsprozeß erzielen lassen. Neben den günstigeren Herstellkosten liegt hierin ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure.

Patentansprüche

1. hydrophobierte Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch

BET-Oberfläche nach DIN 66 131, m ² /g	110 ± 40	5
Mittlere Größe der Primärteilchen aus EM-Aufnahmen, nm	15 — 22	
Trocknungsverlust nach DIN 55 921 nach 2 Std. bei 105°C, %	< 2,5	
Glühverlust (bezogen auf die 2 Std. bei 105°C getrocknete Substanz nach DIN 55 921, %)	5,5 ± 1,5	
pH-Wert (in 5%iger wäßrig-methanolischer Aufschlämmung) nach DIN 53 200	7,5 ± 1,0	10
Leitfähigkeit (in 4%iger wäßrig-methanolischer Aufschlämmung), µS	< 600	
Stampfdichte des unentlüfteten Stoffes nach DIN 53 194, g/l	130 ± 40	
Wasserbenetzbarkeit, %	< 0,1	
Kohlenstoffgehalt, %	2,5 ± 0,6	
Wasseraufnahme bei 30°C und 30% RF, %	1,2 ± 0,4	
Wasseraufnahme bei 30°C und 70% RF, %	1,5 ± 0,5	

2. Verfahren zur Herstellung der hydrophobierten Fällungskieselsäure nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in eine Originalfällungssuspension einer Fällungskieselsäure mit den folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten (Kenndaten erhalten nach Abtrennung von der Fällungssuspension, intensivem Waschvorgang mit Wasser und Langzeit Trocknung der hydrophilen Fällungskieselsäure):

BET-Oberfläche nach DIN 66 131, m ² /g	160 ± 40	
Mittlere Größe der Primärteilchen aus EM-Aufnahmen, nm	14 — 22	25
Trocknungsverlust nach DIN 55 921 nach 2 Std. bei 105°C, %	2,5 — 4,0	
Glühverlust (bezogen auf die 2 Std. bei 105°C getrocknete Substanz) nach DIN 55 921, %	3,5 ± 1,0	
pH-Wert (in 5%iger wäßriger Aufschlämmung) nach DIN 53 200	7,0 — 8,5	
Leitfähigkeit (in 4%iger wäßriger Aufschlämmung), µS	< 600	30
Stampfdichte des unentlüfteten Stoffes nach DIN 53 194, g/l	140 ± 40	
SO ₃ -Gehalt (bezogen auf die 2 Std. bei 105°C getrocknete Substanz), %	< 0,3	
Na ₂ O-Gehalt (bezogen auf die 2 Std. bei 105°C getrocknete Substanz), %	< 0,3	

Dimethyldichlorsilan unter Aufrechterhaltung eines alkalischen pH-Wertes eingibt, die so erhaltene Mischung nachrührt, die hydrophobierte Fällungskieselsäure abtrennt, langzeitrocknet, das erhaltene Produkt 60 bis 180 Minuten, vorzugsweise 70 bis 130 Minuten bei einer Temperatur von 200—400° temperiert und vermahlt.

3. Verwendung der Fällungskieselsäure gemäß Anspruch 1 als Verstärkerfüllstoff in zu Elastomeren härtbaren Massen auf der Basis von Diorganopolysiloxanen.
4. Verwendung der Fällungskieselsäure gemäß Anspruch 1 als Verstärkerfüllstoff gemäß Anspruch 3 in 1-Komponenten-Silikonkautschuk-Fugendichtungsmassen.
5. Verwendung der Fällungskieselsäure gemäß Anspruch 1 als Verstärkerfüllstoff gemäß Anspruch 3 in Siliconkautschuk-Kabelmassen.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen